

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.126

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ ТРОЙНЫХ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОД–ВОДОРОД–ВОЗДУХ

© 2013 г. С. М. Фролов*, С. Н. Медведев, В. Я. Басевич, Ф. С. Фролов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук, Москва

**E-mail: smfrol@chph.ras.ru*

Поступила в редакцию 31.10.2012

Впервые проведено численное моделирование самовоспламенения и горения тройных гомогенных и гетерогенных (капельных) смесей углеводород–водород–воздух для трех углеводородных горючих: н-гептана, н-декана и н-додекана. Моделирование проведено на основе всесторонне проведенного детального кинетического механизма окисления н-додекана, содержащего в качестве составных частей механизмы окисления н-декана, н-гептана и водорода. Показано, что добавление водорода в гомогенную и гетерогенную смесь углеводород–воздух при температурах ниже 1050 К увеличивает суммарную задержку самовоспламенения, т.е. водород играет роль ингибитора самовоспламенения. При этом даже в тройных смесях с очень большой концентрацией водорода в области низких температур проявляется многостадийность самовоспламенения, а на кривой зависимости задержки самовоспламенения от температуры имеется участок с отрицательным температурным коэффициентом. Наоборот, добавление водорода в гомогенную и гетерогенную смесь углеводород–воздух при температурах выше 1050 К уменьшает суммарную задержку самовоспламенения, т.е. водород играет роль промотора самовоспламенения. Эти эффекты следует иметь в виду при обсуждении перспектив практического использования смесевых топлив с добавлением водорода, а также при решении задач пожаро- и взрывобезопасности.

Ключевые слова: тройные гомогенные и гетерогенные (капельные) смеси углеводород–водород–воздух, самовоспламенение, ламинарное пламя, численное моделирование.

DOI: 10.7868/S0207401X13080049

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в двигателестроении и энергетике активно обсуждаются идеи перехода от использования классических углеводородных горючих к частичному или полному использованию водорода как горючего [1]. Это связано главным образом с уникальными свойствами водорода — низкой плотностью (0.08 кг/м^3 при 300 К и 1 атм), широкими пределами горения (от 4 до 75 об. % в воздухе при нормальных условиях (НУ)), высокой скоростью ламинарного пламени (2.3 м/с в воздухе при НУ), широкими пределами детонации (от 18.3 до 58.9 об. % в воздухе при НУ) и очень низкой энергией зажигания (0.02 мДж). Известно, что при горении водородно-воздушных смесей могут образовываться только оксиды азота, причем при коэффициенте избытка горючего в смеси $\varphi < 0.5$ их выход практически отсутствует. При горении же углеводородных горючих могут дополнительно образовываться оксиды углерода и сажа. Однако при замещении части углеводородного горючего водородом и существенном обеднении смеси горение таких смесевых составов также мо-

жет сопровождаться очень низким выходом вредных веществ. Эта особенность смесевых составов привлекает внимание специалистов ввиду ужесточения требований к эмиссионным показателям транспортных двигателей и стационарных энергетических установок. Кроме того, замещая часть углеводородного горючего водородом, можно обеспечить быстрое самовоспламенение, устойчивое горение и управляемую детонацию смесевых составов, что важно для силовых установок аэрокосмических систем.

Несмотря на то, что характеристики самовоспламенения и горения водорода и моторных топлив весьма хорошо изучены, таких данных для смесевых составов в литературе недостаточно. В основном имеются данные по горению (например, для смесей метан–водород [2], пропан–водород [3], керосин–водород [4, 5]) и самовоспламенению смесевых составов легких углеводородов с водородом (метан–водород [6]).

Например, в [7] сообщается об экспериментальных исследованиях характеристик воспламенения и горения в дизеле, работающем на смеси-

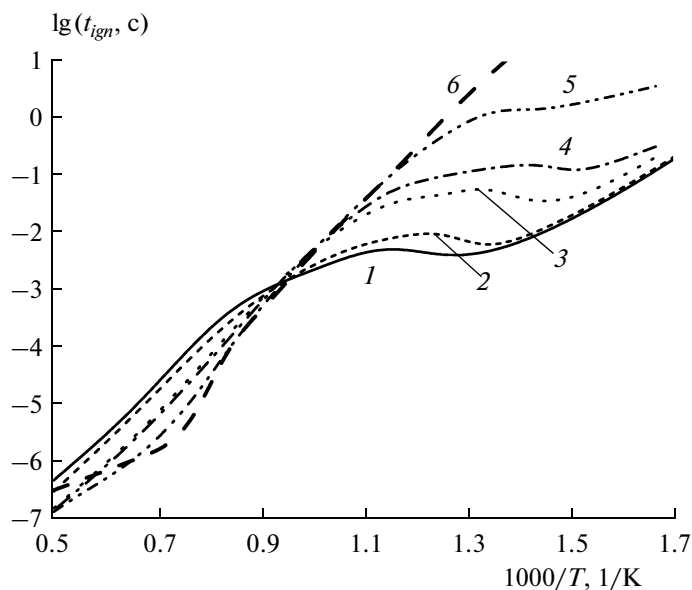


Рис. 1. Зависимости задержек самовоспламенения от начальной температуры для стехиометрических смесей $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-H}_2\text{-воздух}$ с различным содержанием водорода (в об. %): 1 – 0, 2 – 50, 3 – 90, 4 – 95, 5 – 99, 6 – 100; давление $P_0 = 15$ атм.

вом горючем – дизельном топливе с добавками вторичного газообразного топлива (водорода, метана, этанола или пропана), и эмиссии непрореагировавших углеводородов, оксидов азота и CO . Сделан вывод, что при правильной организации рабочего процесса в двигателе, работающем на смесевом топливе, можно снизить задержки самовоспламенения, избежать “стука” и значительно уменьшить выход вредных веществ.

В [8] с целью выяснить, снижается ли выход оксидов азота при добавке водорода в топливо, проведены эксперименты и математическое моделирование работы поршневого двигателя с искровым зажиганием. В качестве топлива использовался n -гептан. Показано, что добавление водорода в топливо снижает выход NO , но увеличивает выход NO_2 , причем суммарный выход NO_x возрастает. Используемая в [8] математическая модель не смогла адекватно описать эмиссию NO_x , поэтому авторы предположили, что увеличение NO_2 происходит за счет высоких концентраций радикала HO_2 , окисляющего NO . Следует отметить, что добавки водорода приводили к снижению выхода сажи, CO , CO_2 , а также непрореагировавших углеводородов.

Удивительно, но при обсуждении перспектив использования смесевых составов до сих пор не учитывался тот факт, что реакционная способность водорода в воздухе не всегда выше реакционной способности углеводородов, особенно при относительно низких температурах. Цель данной

работы – теоретическое исследование влияния добавок водорода на самовоспламенение и горение гомогенных и гетерогенных (капельных) смесей тяжелых углеводородных горючих с воздухом. В качестве углеводородных горючих рассматривали n -гептан, n -декан и n -додекан. В расчетах использовали детальный кинетический механизм (ДКМ) окисления и горения n -додекана, содержащий механизмы окисления n -декана, n -гептана и водорода как составные части [9]. Расчеты самовоспламенения гомогенных тройных смесей углеводород–водород–воздух проводили с помощью кинетической программы, представленной в [10], а тройных капельных смесей жидкий углеводород–водород–воздух – с помощью программы из работы [11]. Расчеты горения гомогенных тройных смесей углеводород–водород–воздух проводили с помощью программы из работы [12].

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ТРОЙНЫХ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОД–ВОДОРОД–ВОЗДУХ

На рис. 1 представлены расчетные зависимости задержек самовоспламенения от температуры для стехиометрических гомогенных тройных смесей n -гептан–водород–воздух при давлении $P_0 = 15$ атм. Видно, что при $T_0 \approx 1050$ К задержки самовоспламенения для бинарных стехиометрических смесей n -гептан–воздух (без добавки водорода) и водород–воздух (без добавки углеводорода) совпадают. При уменьшении начальной температуры T_0 добавление водорода в гомогенную смесь n -гептан–воздух увеличивает суммарную задержку самовоспламенения. Анализ показывает, что водород участвует в реакции обрыва цепей с активными атомами и радикалами, образующимися при быстром окислении углеводорода, т.е. водород играет роль ингибитора самовоспламенения. Отметим, что даже в тройных смесях с очень большой концентрацией водорода, например 99 об. % (кривая 5 на рис. 1), в области низких температур проявляется многостадийность самовоспламенения (горячему взрыву предшествуют холодное и голубое пламя [13]), а на кривой зависимости задержки самовоспламенения от температуры имеется участок с отрицательным температурным коэффициентом (ОТК).

В отличие от области температур $T_0 < 1050$ К при $T_0 > 1050$ К добавление водорода в гомогенную смесь n -гептан–воздух уменьшает задержку самовоспламенения. В этой области температур роли водорода и углеводорода меняются: быстрое окисление водорода тормозится реакциями обрыва цепей между углеводородом и активными атомами и радикалами, образующимися при окислении водорода, т.е. роль ингибитора самовоспламенения теперь играет углеводород.

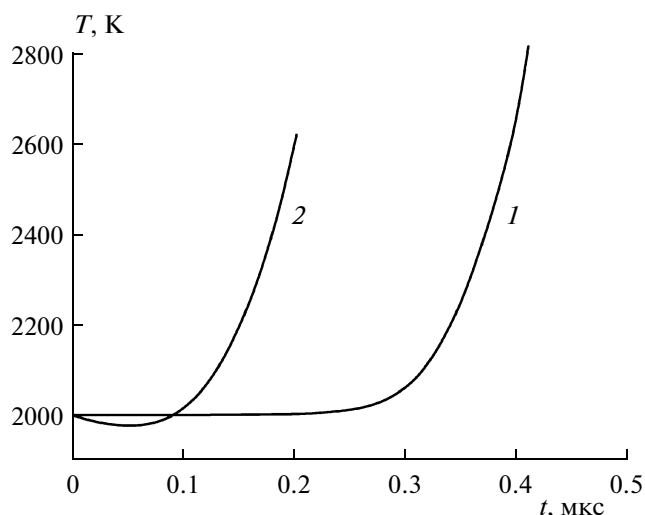


Рис. 2. Расчетные зависимости температуры смеси от времени при самовоспламенении бинарной гомогенной стехиометрической смеси H_2 –воздух (кривая 1) и тройной гомогенной стехиометрической смеси $(0.01\text{C}_7\text{H}_{16} + 0.99\text{H}_2)$ + воздух (кривая 2) при одинаковых начальных условиях: $T_0 = 2000$ К, $P_0 = 15$ атм.

При очень высоких температурах (около $T_0 = 2000$ К) в гомогенных тройных смесях н-гептан–водород–воздух с малыми концентрациями углеводорода задержки самовоспламенения снова сокращаются по сравнению с бинарной смесью водород–воздух (без добавки углеводорода): в этих условиях реакция ускоряется благодаря быстрому термическому распаду молекул углеводорода и образованию множества активных центров. Этот факт иллюстрируется рис. 2. В присутствии углеводорода, несмотря на небольшое начальное падение температуры вследствие эндотермического распада н- C_7H_{16} , задержка самовоспламенения у тройной смеси $(0.01\text{C}_7\text{H}_{16} + 0.99\text{H}_2)$ – воздух оказалась ниже, чем у бинарной смеси водород–воздух при прочих равных условиях. Такое поведение тройных смесей при высоких температурах может оказать влияние, например, на свойства детонационных волн.

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ТРОЙНЫХ ГИБРИДНЫХ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОД(КАПЛИ)–ВОДОРОД–ВОЗДУХ

Стехиометрический состав тройных гибридных (капельно-газовых) смесей н-гептана и н-декана в воздухе с добавками водорода определяли следующим образом. Сначала определяли объем воздуха, требуемый для полного сгорания капель. Затем к воздуху добавляли определенное количество водорода. Наконец, в образованную гомогенную водородно-воздушную смесь добавляли такое количество воздуха, которое требовалось для полного окисления водорода. Исходя из это-

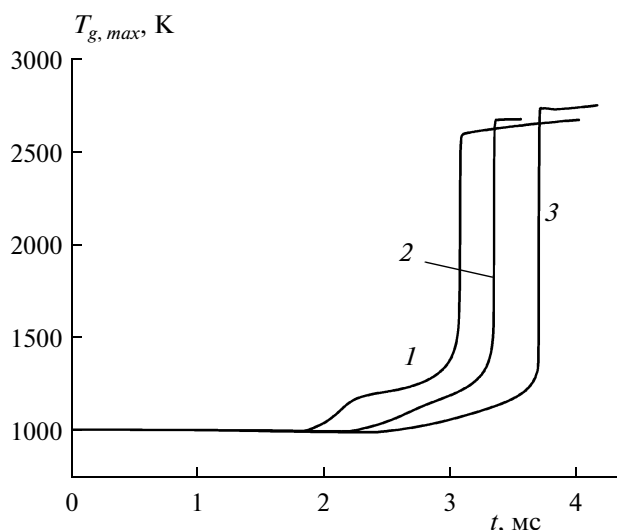


Рис. 3. Расчетные зависимости максимальной температуры в газовой фазе $T_{g,max}$ от времени для тройных гетерогенных стехиометрических смесей н-гептан (капли)–водород–воздух при различном содержании водорода (в об. %): 1–0, 2–7.5 и 3–14.75; $d_0 = 60$ мкм, $P_0 = 20$ атм, $T_{g0} = 1000$ К.

го, рассчитывали объемную долю водорода в газовой фазе.

На рис. 3 представлены расчетные зависимости максимальной температуры в газовой фазе $T_{g,max}$ от времени t для стехиометрических тройных гибридных смесей н-гептан(капли)–водород–воздух с разным содержанием водорода: 0, 7.5 и 14.75 об. %. Расчеты проведены для капель начального диаметра $d_0 = 60$ мкм при начальной температуре $T_0 = 1000$ К и давлении $P_0 = 20$ атм. Анализ пространственных распределений промежуточных продуктов реакции показал, что ступенчатое изменение максимальной температуры газа на рис. 3 связано с локальным появлением голубого пламени вследствие распада накопившейся перекиси водорода. С увеличением содержания водорода в тройной гибридной смеси зона голубого пламени вырождается, а суммарная задержка самовоспламенения возрастает.

Учитывая результаты, представленные на рис. 1, отмеченный эффект, казалось бы, можно считать тривиальным. Действительно, при начальной температуре 1000 К задержки самовоспламенения в гомогенной смеси н-гептан–воздух приблизительно в 2 раза меньше, чем в гомогенной водородно-воздушной смеси (см. рис. 1). Однако следует иметь в виду, что расчет зависимостей, представленных на рис. 3, относится к самовоспламенению гибридной (капельно-газовой), а не гомогенной смеси. При самовоспламенении капля температура и концентрация паров жидкости распределены неравномерно в окрестности частиц, причем самовоспламенение паров проис-

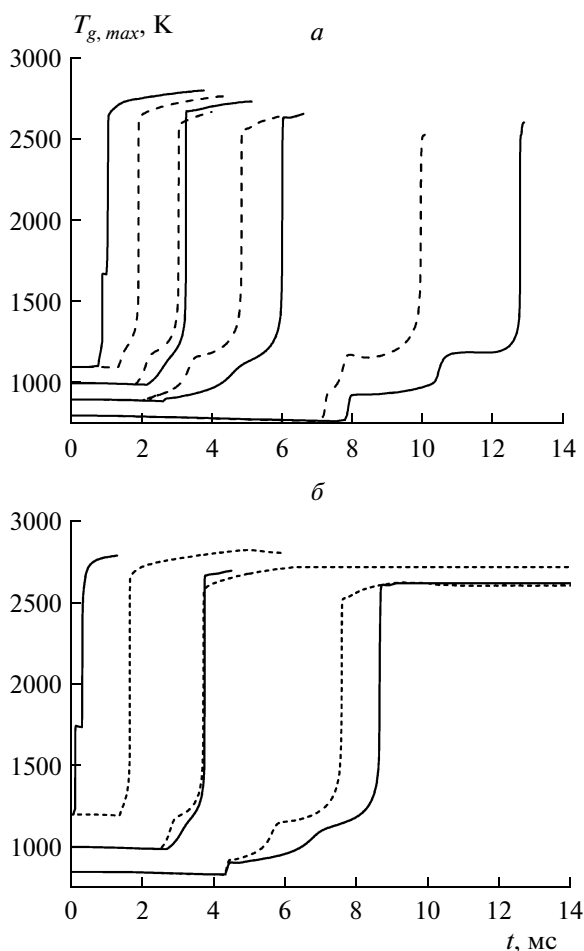


Рис. 4. Расчетные зависимости максимальной температуры в газовой фазе $T_{g, max}$ от времени для тройных гетерогенных стехиометрических смесей н-гептан(капли)–водород–воздух (а) и н-декан(капли)–водород–воздух (б) при разных значениях начальной температуры и содержания водорода: сплошные линии – 7.5 об. %, штриховые – 0 об. %; $d_0 = 60$ мкм, $P_0 = 20$ атм.

ходит в области, где температура газа ниже, чем на большом удалении от капли, а состав паровоздушной смеси существенно обеднен горючим [14]. Поэтому приведенные на рис. 3 результаты нетривиальны.

Подчеркнем, что расчеты для тройных гибридных смесей выполнены с использованием ДКМ, в который в качестве составной части входит и механизм окисления водорода. Это означает, что активные радикалы, образующиеся по каналу окисления н-гептана, могут взаимодействовать с водородом и промежуточными продуктами его окисления. В результате таких взаимодействий образуются менее активные частицы (например, HO_2), что и приводит к торможению реакции. На это указывает и вырождение стадии голубого пламени с увеличением содержания водорода в тройной смеси. Другими словами, водород и продукты,

образующиеся по каналу окисления водорода, влияют на процессы накопления и разложения перекиси водорода, определяющие развитие стадии голубого пламени н-гептана.

Высказанные выше соображения подтверждаются результатами расчетов, приведенными на рис. 4. Здесь представлено сравнение зависимостей максимальной температуры газа от времени в тройных гибридных смесях н-гептана (рис. 4а) и н-декана (рис. 4б) без водорода (штриховые кривые) и с добавкой 7.5 об. % водорода при разных начальных температурах. Отчетливо видно, что добавки водорода влияют не только на суммарную задержку самовоспламенения, но и на продолжительность промежуточных стадий многостадийного процесса самовоспламенения капель. При относительно низких начальных температурах (например, при $T_0 = 800$ К) наблюдается значительное увеличение продолжительности зон холодного и голубого пламени. Это говорит об отборе водородом промежуточных активных радикалов, участвующих в соответствующих каналах зарождения и разветвления цепей. Тем не менее, как и в гомогенных смесях, при $T_0 < 1050$ К задержка самовоспламенения тройной капельной смеси увеличивается с добавкой водорода, а при $T_0 > 1050$ К – уменьшается.

Детальный анализ физико-химических процессов вблизи поверхности капель позволил обнаружить несколько интересных особенностей процесса самовоспламенения тройных гибридных смесей углеводород (капли)–водород–воздух. На рис. 5 представлены расчетные временные зависимости приведенных (отнесенных к начальной массе капли) массовых содержаний испаренного углеводорода I_v (рис. 5а) и перекиси водорода $I_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (рис. 5б) в сферическом объеме вокруг капли, радиус R которого равен эффективно-му полурасстоянию между каплями в капельной газозвеси [15]. Приведенное массовое содержание i -го вещества в газовой фазе определяли по формуле [16]

$$I_i(t) = m_0^{-1} \int_{r_s(t)}^R 4\pi\xi^2 Y_i(\xi, t) d\xi,$$

где m_0 – начальная масса капли, Y_i – массовая концентрация i -го вещества, ξ – пространственная координата, r_s – радиус капли, t – время.

На рис. 5 началу самовоспламенения соответствует резкое уменьшение параметров I_v (рис. 5а) и $I_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (рис. 5б). Видно, что с увеличением содержания водорода в тройной гибридной смеси углеводород (капли)–водород–воздух суммарная задержка самовоспламенения увеличивается. Интересно, что с увеличением концентрации водорода увеличивается скорость испарения капель углево-

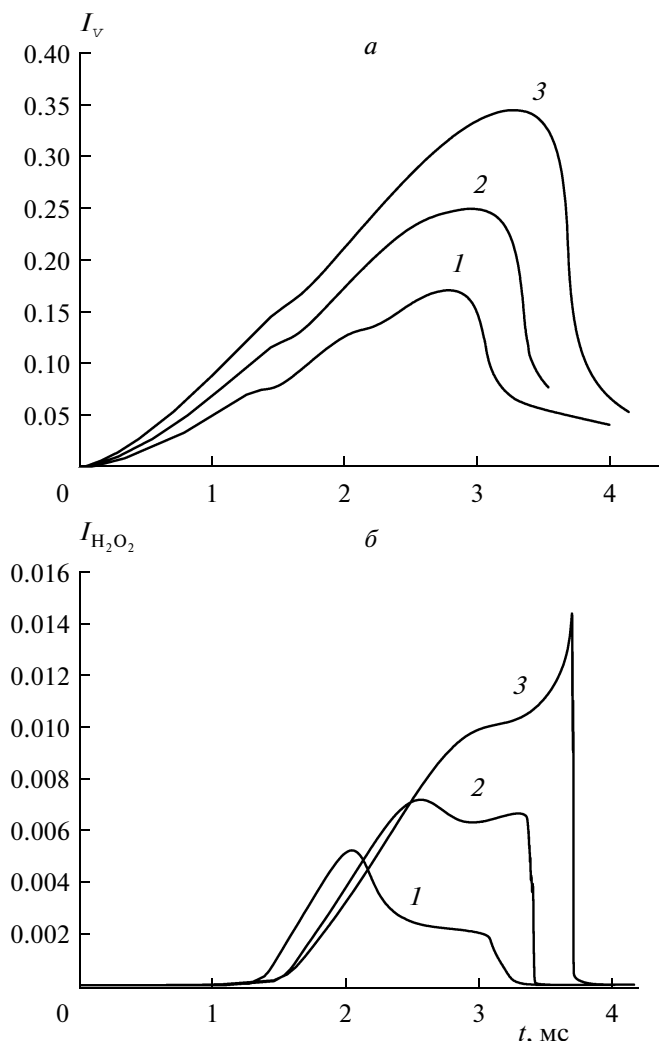


Рис. 5. Расчетные зависимости приведенного массового содержания паров углеводородного горючего (а) и пероксида водорода (б) вокруг капель в тройных гетерогенных стехиометрических смесях н-гептан(капли)—водород—воздух при разном содержании водорода в газовой фазе (в об. %): 1 — 0, 2 — 7.5, 3 — 14.75; $d_0 = 60$ мкм, $P_0 = 20$ атм.

дорода: это видно по изменению начального наклона кривых на рис. 5а. По-видимому, этот эффект связан с высокими коэффициентами теплопроводности и диффузии водорода. Кроме того, увеличение концентрации водорода в исходной тройной гибридной смеси приводит к увеличению массы паров топлива и перекиси водорода, накопленной к моменту самовоспламенения, что видно из сравнения максимумов кривых на рис. 5а и б.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ В ТРОЙНЫХ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЯХ УГЛЕВОДОРОД—ВОДОРОД—ВОЗДУХ

Представляло интерес выяснить, как эффекты, обнаруженные в задаче о самовоспламенении

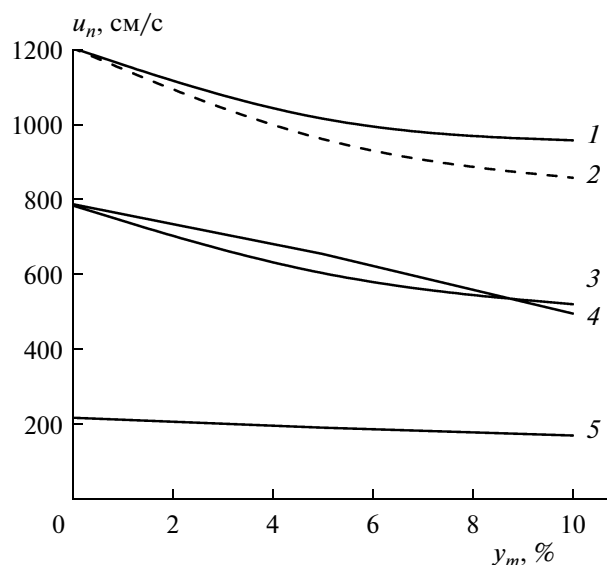


Рис. 6. Расчетные зависимости скорости ламинарного пламени от массовой доли углеводорода в тройных гомогенных стехиометрических смесях углеводород—водород—воздух при разных начальных условиях (сплошные линии — н-гептан, штриховая линия — н-додекан): $\varepsilon = 10$, $P_0 = 20$ атм, $T_0 = 585$ К (1 и 2); $\varepsilon = 7$, $P_0 = 12.5$ атм, $T_0 = 525$ К (3); $\varepsilon = 7$, $P_0 = 15$ атм, $T_0 = 500$ К (4); $\varepsilon = 1$, $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 293$ К (5).

тройных гомогенных смесей углеводород—водород—воздух, проявляются в задаче о распространении ламинарного пламени в таких смесях: как известно, в зоне реакции ламинарного пламени есть и низкие, и высокие температуры.

Для расчета выбрали следующие условия: 1) $P_0 = 1$ атм и $T_0 = 293$ К и 2) $P_0 = 15$ атм и $T_0 = 500$ К. Дополнительно провели расчеты для условий, реализующихся в двигателе внутреннего сгорания (ДВС). Поскольку условия в ДВС определяются степенью сжатия ε , начальные значения P_0 и T_0 выбирались соответствующими $\varepsilon = 7$ и $\varepsilon = 10$. В качестве углеводорода рассматривали н-гептан C_7H_{16} и н-додекан $C_{12}H_{26}$. Во всех расчетах объемная доля углеводорода в тройной смеси не превышала 0.22%, а массовая доля была не выше 10%.

Результаты расчетов представлены на рис. 6. Видно, что во всех рассмотренных случаях в тройных гомогенных смесях углеводород—водород—воздух с малыми концентрациями углеводорода последний заметно ингибирует горение водорода: максимальное снижение скорости пламени может достигать 30–40%. Этот результат следует учитывать при обсуждении перспектив перехода на водородные ДВС. Неизбежное попадание смазочного масла в цилиндр двигателя может существенно изменить его характеристики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено численное моделирование самовоспламенения и горения тройных гомогенных и гетерогенных (капельных) смесей углеводород–водород–воздух для трех углеводородных горючих: *n*-гептана, *n*-декана и *n*-додекана. Моделирование проведено на основе всесторонне проверенного ДКМ окисления *n*-додекана, содержащего в качестве составных частей механизмы окисления *n*-декана, *n*-гептана и водорода.

Показано, что добавление водорода в гомогенную смесь углеводород–воздух при $T_0 < 1050$ К увеличивает суммарную задержку самовоспламенения, т.е. водород играет роль ингибитора самовоспламенения. При этом даже в тройных смесях с очень большой концентрацией водорода в области низких температур проявляется многостадийность самовоспламенения, а на зависимости задержки самовоспламенения от температуры имеется участок с ОТК. Наоборот, добавление водорода в гомогенную смесь углеводород–воздух при $T_0 > 1050$ К уменьшает суммарную задержку самовоспламенения, т.е. водород играет роль промотора самовоспламенения. Однако при очень высоких начальных температурах увеличение концентрации водорода может снова приводить к возрастанию задержки самовоспламенения: в этих условиях наличие малой добавки углеводорода способствует ускорению реакции благодаря быстрому термическому распаду молекул углеводорода и образованию множества активных центров.

Добавление водорода в гетерогенную (капельную) смесь углеводород–воздух приводит к аналогичным эффектам: как и в гомогенных смесях, при $T_0 < 1050$ К задержка самовоспламенения тройной капельной смеси увеличивается с добавкой водорода, а при $T_0 > 1050$ К — уменьшается. Добавки водорода влияют не только на суммарную задержку самовоспламенения гибридных смесей, но и на продолжительность промежуточных стадий многостадийного процесса самовоспламенения каплей. Кроме того, с увеличением концентрации водорода растет скорость испарения каплей углеводорода, а также увеличивается масса паров топлива и перекиси водорода, накопленная к моменту самовоспламенения.

Расчеты структуры и скорости распространения ламинарного пламени в тройных гомогенных смесях углеводород–водород–воздух с малыми концентрациями углеводорода показали, что уг-

леводород заметно ингибирует горение водорода: максимальное снижение скорости пламени может достигать 30–40%. Все указанные эффекты следует иметь в виду при обсуждении перспектив практического использования смесевых топлив с добавлением водорода, а также при решении задач пожаро- и взрывобезопасности.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 11-08-01297) и Президиумом РАН (Программа № 26 “Горение и Взрыв”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Verhelst S., Wallner T.* // Progress in Energy and Combust. Sci. 2009. № 35. P. 490.
2. *Zhanga Y., Wu J., Ishizuka S.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2009. № 34. P. 519.
3. *Cheng R.K., Littlejohn D., Strakey P.A., Sidwell T.* // Proc. Combust. Inst. 2009. № 32 (II). P. 3001.
4. *Burguburu J., Cabot G., Renou B., Boukhalfa A.M., Cazalens M.* // Proc. Combust. Inst. 2011. № 33. P. 2927.
5. *Frenillota J.P., Cabota G., Cazalens M., Renou B., Boukhalfa M.A.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2009. № 34. P. 3930.
6. *Cheng R.K., Oppenheim A.K.* // Combust. and Flame. 1984. № 58. P. 125.
7. *Karim G.A.* // J. Gas Turbine and Power. 2003. № 215. P. 827.
8. *Lyn McWilliam.* Combined hydrogen diesel combustion: an experimental investigation into the effects of hydrogen addition on the exhaust gas emissions, particulate matter size distribution and chemical composition / Ph.D. Thesis, 2008.
9. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Посвянский В.С., Фролов С.М.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 4. С. 87.
10. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 7. С. 37.
11. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н. и др.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 12. С. 50.
12. *Беляев А.А., Посвянский В.С.* // Алгоритмы и программы. Информ. бюллетень. гос. фонда алгоритмов и программ СССР. 1985. № 3. С. 35.
13. *Соколик А.С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
14. *Фролов С.М., Басевич В.Я., Фролов Ф.С. и др.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 5. С. 3.
15. *Фролов С.М., Посвянский В.С., Басевич В.Я. и др.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 4. С. 75.
16. *Басевич В.Я., Фролов С.М., Посвянский В.С.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 7. С. 58.